

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-107931

(43)公開日 平成6年(1994)4月19日

(51)Int.Cl.⁸

C 08 L 67/02

B 29 C 55/00

// (C 08 L 67/02

67:02)

B 29 K 67:00

識別記号

LPD

庁内整理番号

8933-4J

7258-4F

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6(全8頁)

(21)出願番号 特願平4-260291

(22)出願日 平成4年(1992)9月29日

(71)出願人 000003768

東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

(72)発明者 浜田 和久

神奈川県横浜市区西戸部町2丁目206番地

(72)発明者 丸橋 吉次

神奈川県横浜市区港北区日吉本町8-35-5

(74)代理人 弁理士 鈴木 郁男

(54)【発明の名称】 延伸成形構造物及び容器

(57)【要約】

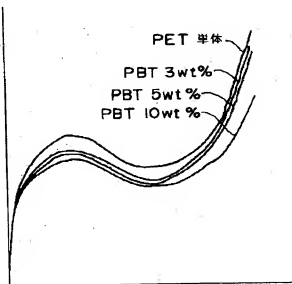
【目的】 延伸成形時の応力が低減され形状出現性に優れておると共に残留応力が低減されて耐熱性に優れており、しかも透明性や機械的強度及び寸法安定性にも優れたポリエステル製延伸成形物及び容器を提供し、更に、熱固定時間の短縮、及び熱固定温度の低温化により、高生産性をもって製造し得る熱固定ポリエステル延伸成形容器を提供する。

【構成】 エチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(A)とブチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(B)とを

A:B=99:1乃至90:10

の重量比で含有するポリエステル組成物で形成されている延伸成形構造物、延伸成形熱固定容器及び延伸成形熱固定フィルム。

応力



歪

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンテフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(A)とブチレンテフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(B)とをA:B=99:9:0.1乃至90:10

の重量比で含有するポリエステル組成物で形成されていることを特徴とする延伸成形構造物。

【請求項2】 熱固定されていることを特徴とする請求項1記載の延伸成形構造物。

【請求項3】 エチレンテフタレート系ポリエステル(A)が0.4乃至1.5dl/gの固有粘度を有するものであり、且つブチレンテフタレート系ポリエステル(B)が0.4乃至1.5dl/gの固有粘度を有するものである請求項1記載の延伸成形構造物。

【請求項4】 ポリエステル組成物がエチレンテフタレート系ポリエステル(A)とブチレンテフタレート系ポリエステル(B)とを

A:B=99:9:0.1乃至90:10

の重量比で含有するものである請求項1記載の延伸成形構造物。

【請求項5】 エチレンテフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(A)とブチレンテフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(B)とをA:B=99:9:0.1乃至90:10

の重量比で含有するポリエステル組成物で形成されていることを特徴とする延伸成形熱固定容器。

【請求項6】 エチレンテフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(A)とブチレンテフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(B)とをA:B=99:9:0.1乃至90:10

の重量比で含有するポリエステル組成物で形成されていることを特徴とする延伸成形熱固定フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリエチレンテフタレートと著しく少量のポリブチレンテフタレートとの組成物からなる延伸成形構造物、特に容器に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性ポリエステルの内でも、ポリエチレンテフタレートは、機械的性質、耐薬品性、耐熱性に優れ、延伸や熱固定により、剛性や寸法安定性等も向上させることから、各種フィルム、容器、繊維等の製造に広く使用されている。同じ熱可塑性ポリエステルに属するポリブチレンテフタレートは、ポリエチレンテフタレートに比して結晶化温度が低く、射出成形条件下にも十分結晶化した樹脂成形品を得ることができ、このものは寸法安定性や耐熱性に優れているため、電子部品、機械部品等の製造に広く利用されている。

【0003】 ポリエチレンテフタレート(PET)とポリブチレンテフタレート(PBT)とを組成物の形

で用いることについても従来多くの提案がなされてお
り、例えば特公昭50-33832号公報には、ポリエチレンテフタレート樹脂5〜35重量%およびポリブチレンテフタレート樹脂95〜65重量%からなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が記載され、この組成物はPBTの優れた結晶化特性を阻害することなく、PBTの欠点である大きい成形収縮性や強度の温度依存性を改善し得ることが開示されている。

【0004】 同様な趣旨の提案として、特開平2-8243号公報には、PBT50〜90重量%と、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール及びテフタル酸の重組成物から成るポリエステル10〜50重量%の組成物が記載されている。

【0005】 また、特公昭63-30954号公報には、PET95〜5重量%及びPBT5〜95重量%から成るポリエステル組成物に、充填剤、ポリプロラクトン及び核剤を配合した樹脂組成物が記載されている。

【0006】 最近に至って、特開平4-63836号公報には、PBT10乃至100重量%とPET90〜0重量%とを含む樹脂組成物をシートに成形し、30〜100℃に加熱後真空成形等により成形するか、或いはこの組成物をコールドバリソン法により成形し、このバリソンを30〜100℃に加熱後、より高温の金型内でブロー成形して、結晶性の耐熱性樹脂容器を製造することが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする問題点】 従来公知のPET及びPBTの組成物は、PBTの有する迅速な結晶化特性を利用する一方で、PBTの欠点である成形収縮性や強度の温度依存性をPETの配合により改善しようとするものであり、PBTの結晶化特性以外の特性を利用しようとする提案は殆ど見当たらない。

【0008】 PETはPBTに比べれば、延伸成形性や延伸成形物の機械的特性、耐熱性に優れているが、PETを主体とするポリエステルの延伸成形、特に容器への延伸成形では、延伸成形時の応力が大き過ぎて、容器の形状出現性、特に底部構造の形状出現性が悪いこと、及び得られた延伸成形構造物に熱固定を行った場合にも残留応力の緩和が不十分で加熱により尚変形する等、未だ改善すべき問題がある。

【0009】 さらに、特開平2-30512号に記されているように、耐熱性を高めるために熱固定処理時の金型温度を高くすると、ポリエステル中に含まれる低分子量成分が金型表面へ移行するため、容器表面に肌荒れ、曇りが生じ、頻繁な金型の清掃が必要となるという問題もある。

【0010】 本発明者等も、PETに種々の改質用樹脂を配合し、これらの特性を改善することを種々試みたが、延伸成形前の状態では透明なものである、延伸成形後には、樹脂相互の光学的特性の差異が顕著になる傾向が

あり、未だ十分満足し得るものではなかった。

【0011】本発明者等は、ポリエチレンテレフタレートに対して、限定された極く少量のポリブチレンテレフタレートを配合すると、延伸成形前は勿論のこと、延伸成形後においても優れた透明性が得られると共に、延伸成形時の応力を低減させて成形物に対して優れた形状出現性を付与し且つ成形物中の残留応力を低減させるのに有効であることを見出した。

【0012】さらに、熱固定を行う場合においても残留応力が速やかに緩和されるため、熱固定時間の短縮、及び熱固定温度の低温化が可能であり、生産性を高めるのに有効であることを見出した。

【0013】即ち、本発明の目的は、延伸成形時の応力が低減された形状出現性に優れていると共に残留応力が低減されて耐熱性に優れており、しかも透明性や機械的強度及び寸法安定性にも優れているポリエステル延伸成形物を提供するにある。

【0014】本発明の他の目的は、優れた透明性、底形状等の出現性、耐熱性及び寸法安定性に優れたポリエステル製延伸成形容器を提供するにある。更に、熱固定時間の短縮、及び熱固定温度の低温化により、高生産性をもって製造し得る熱固定ポリエステル延伸成形容器を提供するにある。

【0015】

【問題点を解決するための手段】本発明によれば、エチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(A)とブチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(B)とを

A:B=99:9:0.1乃至90:10

の重量比で含有するポリエステル組成物で形成されていることを特徴とする延伸成形構造物が提供される。この構造物は、熱固定されている場合に特に顕著な効果を示す。

【0016】本発明の他の好適態様によれば、上記ポリエステル組成物から形成された延伸成形熱固定容器並びに延伸成形熱固定フィルムが提供される。

【0017】エチレンテレフタレート系ポリエステル(A)が0.4乃至1.5dl/gの固有粘度を有するものであり、且つブチレンテレフタレート系ポリエステル(B)が0.4乃至1.5dl/gの固有粘度を有するものであることが好ましい。

【0018】

【作用】本発明に用いる組成物は、エチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(A)とブチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル(B)とから成るが、ブチレンテレフタレート系ポリエステル(B)を限定された極く少量の量、即ち2成分合計基準で、0.1乃至10重量%、特に0.5乃至3重量%の量で含有することが顕著な特徴である。

【0019】ポリブチレンテレフタレート(PBT)

は、一般にガラス転移点(T_g)が20乃至40℃及び融点(T_m)が210乃至230℃の範囲にあり、融点はポリエチレンテレフタレート(PET)よりも低いが、その結晶化はポリエチレンテレフタレートのそれよりも低いガラス転移点以上の温度で容易に生じる。

【0020】しかしながら、PBTはそれが単独の相で存在するか、或いは他の重合体のブレンド物で存在する場合でもPBTの量比が成る最低限度以上の量で存在する場合に、その結晶化が可能となる。即ち、これは、ブレンド物においてはその量比が少なくなると分散粒子径も小さくなり、分散粒子径が成る限度以上小さいともはと結晶として安定に存在し得ないことによる。

【0021】本発明で用いるエチレンテレフタレート系ポリエステルとブチレンテレフタレート系ポリエステルとの特定量比のブレンド物は、将来にブチレンテレフタレート系ポリエステルが、その温度にかかわらず、結晶として安定に存在し得ない組成物であり、本発明によれば、この組成物を延伸成形に用いることにより顕著な作用が奏されるのである。

【0022】先ず、エチレンテレフタレート系ポリエステルに他の樹脂をブレンドした場合には、このブレンド物を延伸成形すると、各成分の光学的特性の差異から不透明化することは先に指摘した通りであるが、本発明の組成物は、高倍率での延伸成形を行った場合にも優れた透明性が維持され、またブレンド物の高倍率延伸によく見られるフィブリル化傾向も全くないことがみられる。これは、ブチレンテレフタレート系ポリエステルはエチレンテレフタレート系ポリエステルになじみがよく、しかも前述した量比ではテレフタレート系ポリエステル連続中に著しく微細な形で分散しているためと推定される。

【0023】次に、この組成物を延伸成形すると延伸成形時の応力を、エチレンテレフタレート系ポリエステル単独の場合に比して低減させることが可能となり、延伸成形作業性を向上させることが可能となるばかりではなく、容器への成形に際しては、細部の構造を正確に現出させることが可能となる。例えば、炭酸飲料等を充填するポリエステル容器では、容器に耐圧性及自立性を同時に付与するために、容器の底部周辺に複数個の突出部を設けるのが一般的である(図5は容器の側面図、図6は底面図、図7は底部の断面図を示す)。が、本発明では延伸成形時の応力を低減させることにより、成形型の底形状通りの容器底形状とすることが容易となる。

【0024】図1は、エチレンテレフタレート系ポリエステルにブチレンテレフタレート系ポリエステルを種々の量比に配合した組成物を、延伸成形温度(110℃)で二軸延伸したときの一方の延伸方向の応力-歪曲線であるが、一定歪量当りの応力値がブチレンテレフタレート系ポリエステルの配合により減少しているという事実が明かとなる。

【0025】この理由は、エチレンテレフタレート系ポリエステル中に一條且つ微細な状態で分散しているブチレンテレフタレート系ポリエステルが、分子鎖運動を活性化してブレンド物を可塑化し、その流動性を向上させているためと思われる。

【0026】更に、この組成物から形成された延伸成形物は、これを熱固定等の熱処理に付したとき、残留応力が容易に且つ速やかに緩和され、また配向結晶化もより進行する結果として、成形物の耐熱性や寸法安定性も向上するという好都合な作用をもたらす。さらに、熱固定時の処理時間を短縮することにより、高い生産性を得ることが可能となる。また、処理温度を低温化することにより、金型への異物の付着を著しく低減することができ、煩雑な金型清掃の操作を省き、生産効率を高めることが可能である。これは、微細分散相として存在するブチレンテレフタレート系ポリエステルが運動しやすいため、エチレンテレフタレート系ポリエステルの分散鎖運動も容易にし、これにより再配列による残留応力の緩和と配向結晶化とが可能となるためである。

【0027】本発明において、ブチレンテレフタレート系ポリエステルの配合量が前記範囲よりも多くなると、延伸成形物の不透明化やフィブリル化（容器壁面等が欠けたり、クラックが入ったりする傾向）が生じるようになる。またブチレンテレフタレート系ポリエステルの結晶化による好ましくない影響、例えば延伸成形性の低下等も生じるので好ましくない。一方、この配合量が前記範囲よりも下回ると、本発明が意図する改善、延伸成形性の向上や寸法安定性や耐熱性の改善は達成されないことになる。

【0028】

【発明の好適な態様】

（エチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステル）本発明に用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、エステル反復単位の大部分、一般に60モル%以上、特に80モル%以上をエチレンテレフタレート単位を占めるものであり、ガラス転移点（ T_g ）が50乃至90℃、特に70乃至90℃で、融点（ T_m ）が220乃至260℃、特に240乃至260℃にある熱可塑性ポリエステルが好適である。ホモポリエチレンテレフタレートが耐熱性の点で好適であるが、エチレンテレフタレート単位以外のエステル単位の少量を含む共重合ポリエステルも使用し得る。

【0029】テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；の1種又は2種以上の組合せが挙げられ、エチレンジカルボン酸以外のジオール成分としては、プロピレンジカルボン酸、1,4-ブタンジオール、ジエチレンジカルボン酸、1,

6-ヘキシレンジカルボン酸、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0030】用いるエチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、少なくともフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、用途に応じて、射出グレード或いは押出グレードのものが使用される。その固有粘度（ $1/V$ ）は一般的に0.4乃至1.5dl/g、特に0.5乃至1.1dl/gの範囲にあるものが望ましい。

【0031】（ブチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステル）本発明に用いるブチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、エステル反復単位の大部分、一般に60モル%以上、特に80モル%以上をブチレンテレフタレート単位を占めるものであり、ガラス転移点（ T_g ）が20乃至40℃、特に25乃至35℃で、融点（ T_m ）が200乃至240℃、特に210乃至230℃にある熱可塑性ポリエステルが好適である。ホモポリブチレンテレフタレートが耐熱性の点で好適であるが、ブチレンテレフタレート単位以外のエステル単位の少量を含む共重合ポリエステルも使用し得る。

【0032】テレフタル酸以外の二塩基酸としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；の1種又は2種以上の組合せが挙げられ、ブチレンジカルボン酸以外のジオール成分としては、エチレンジカルボン酸、プロピレンジカルボン酸、ジエチレンジカルボン酸、1,6-ヘキシレンジカルボン酸、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0033】用いるブチレンテレフタレート系熱可塑性ポリエステルは、少なくともフィルムを形成するに足る分子量を有するべきであり、その固有粘度（ $1/V$ ）は一般的に0.4乃至1.5dl/g、特に0.7乃至1.5dl/gの範囲の固有粘度を有するものが望ましい。

【0034】（ポリエステル組成物）本発明では、エチレンテレフタレート系ポリエステル（A）とブチレンテレフタレート系ポリエステル（B）とをA：B＝99：1乃至90：10特に99：5乃至97：3の重量比で含有するポリエステル組成物を使用する。

【0035】このポリエステル組成物においては、多量のエチレンテレフタレート系ポリエステル中に著しく少量のブチレンテレフタレート系ポリエステルが著しく微細な状態で均質に分散していることが特徴であり、ブチレンテレフタレート系ポリエステルのガラス転移点以上の温度に加熱された場合にこの事実上結晶化しない

ような微細な状態で存在している。

【0036】上述した微細且つ均質な分散状態を形成するため、本発明ではドライブレンドが望ましいが、所謂マスターバッチによる混合乃至混練方式を用いてもかまわない。即ち、比較的多量のポリエチレンテレフタレート系ポリエステルを含有するポリエチレンテレフタレートポリエスチレンテレフタレート系ポリエスチレンの組成物を調製し、この組成物をポリエチレンテレフタレート系ポリエスチレンと混合乃至混練する。この混合乃至混練操作は、勿論二段以上の多段で行うことができる。

【0037】混合乃至混練操作は、ブレンドャーやヘンシェルミキサー等を用いて乾式混合を行った後、各種ニーダー或いは一輪乃至二輪の押出型溶融混練装置を用いて、溶融混練を行う。

【0038】(延伸成形物の製造)本発明によれば、上記ポリエスチレン組成物をそれ自体公知の手段で溶融成形し、次いでこの予備成形物を延伸成形することにより所定の最終延伸成形物を得る。予備成形物への溶融成形は、射出成形や押出成形で行うことができる。

【0039】射出成形に際して、前記組成物を冷却させた射出型中に溶融射出する。射出機としては、射出プランジャーまたはスクリュウを備えたそれ自体公知のものを使用され、ノズル、スプレー、ゲートを通して前記混合物を射出型中に射出する。これにより、ポリエスチレン組成物は射出型キャビティ内に流入し、固化されて延伸ブロー成形用のプリフォームとなる。射出型としては、容器形状に対応するキャビティを有するものが使用されるが、ワンゲート型或いはマルチゲート型の射出型を用いるのがよい。射出温度は250乃至310℃、圧力は100乃至2000kg/cm²程度が好ましい。

【0040】押出成形の場合、延伸機としては、任意のスクリュウを備えた押出機が使用される。ダイスとしては、チューブ、パイプ、バリソンの形の予備成形物を成形するためのリングダイヤフィルム成型型はシート形の予備成形物を成形するためのフラットダイヤが使用される。押出機のヘッドの温度は250乃至310℃の範囲にあるのが適当である。

【0041】予備成形物からの延伸成形には、成形される予備成形物に与えられた熱、即ち余熱を利用して、予備成形物に続いて延伸成形を行う方法や、一旦過冷却状態の予備成形物を製造し、この予備成形物を延伸温度に加熱して延伸成形を行う方法等が使用される。その延伸温度は、80~200℃、特に90~120℃の範囲が適当である。延伸は、一輪延伸でも二輪延伸でもよい。延伸成形には、成形物の形状や要求される特性に応じて、それ自体公知の任意の手段が採用される。

【0042】中空成形容器の場合、延伸温度にあるプリフォーム乃至バリソンをブロー成形型内部で軸方向に引っ張り延伸すると共に、流体吹き込みにより周方向に膨張延伸する。延伸倍率は、軸方向延伸倍率を1.0乃至

5.0倍、特に1.5乃至4.0倍、周方向延伸倍率を2.0乃至6.0倍、特に2.5乃至5.5倍とするのがよい。

【0043】シート成形容器の場合、延伸温度にあるシート乃至プリフォームを、型内で、プラグアシスト成形、真空成形、真空成形、プレス成形等の手段により、軸方向に延伸成形する。延伸倍率は、絞り比を0.2乃至3.0倍、特に0.5乃至2.0倍とするのがよい。

【0044】フィルムの場合、延伸温度にある未延伸フィルムを、周囲の異なる一対のローラ間で長手方向に延伸し、次いでテンター等により横断方向に延伸する。延伸倍率は、長手方向延伸倍率を1.5乃至6.0倍、特に2.0乃至4.0倍、横断方向延伸倍率を1.0乃至6.0倍、特に2.0乃至4.0倍とするのがよい。

【0045】本発明の延伸成形物は、熱固定が迅速にしかも有効に進行するのが顕著な特徴である。この熱固定は、延伸成形物を緊張下に120乃至220℃、特に130乃至180℃の温度で熱処理することにより行われる。この熱固定により、延伸成形物中の残留応力が有効に緩和され、配向結晶化が有効に進行する。

【0046】延伸ブロー成形容器の場合、熱固定はワンモールド法或いはツウモールド法で行うことができる。ワンモールド法では、ブロー成形型型を上記範囲の温度に加熱しておき、成形された容器が金型表面と接触して熱固定が行われる。この際容器内に吹き込む流体として高温のガスを使用して、熱固定を短時間で行うようにすることもできる。熱固定された容器は、保形性が維持される温度まで冷却した後、金型外に取り出す。ツウモールド法では、ブロー成形型型の他に高温に加熱された熱固定用金型を使用し、成形された容器をこの熱固定用金型に入れ、この容器を流体圧を印加した状態で金型表面と接触させて熱固定を行う。

【0047】シート成形容器の熱固定も、成形用型型を高温に加熱しておき、成形された容器を流体圧を印加した状態で金型表面と接触させることにより同様に行われる。また、二輪延伸フィルムの熱固定は、このフィルムを緊張状態のまま、加熱媒体と接触させることにより行うことができる。

【0048】(延伸成形構造物)本発明の延伸成形構造物は、エチレンテレフタレート系ポリエスチレンにポリエチレンテレフタレート系ポリエスチレンが含有されているにもかかわらず、高倍率での延伸成形を行った場合にも優れた透明性が維持され、またブレンド物の高倍率延伸によく見られるフイブリ化傾向も全くない。この延伸成形構造物の透明性及び耐衝撃性は、エチレンテレフタレート系ポリエスチレン単独からなるものと殆ど同一である。

【0049】本発明の延伸成形物、特に容器では、延伸成形時の応力を、エチレンテレフタレート系ポリエスチレン単独の場合に比して低減させることが可能となるため、容器への成形に際しては、細部の構造を正確に現出

させることが可能となるという利点を有する。これは、例えば炭酸飲料等を充填するポリエステル容器の場合、容器構造に基づく耐圧性と自立性を同時に付与する上で重要である。

【0050】本発明の延伸成形構造物では、延伸成形時の応力が減少され、高速且つ高倍率の延伸可能であることにより、高度の分子配向が行われているという利点がある。ポリエステルの二軸配向の程度は、偏光蛍光法、複屈折法、密度勾配管法密度、X線回折法等で確認することができるが、本発明によれば、アッペの屈折率計を用いて測定した主延伸方向の屈折率が1.60以上、特に1.62以上となるような分子配向を与えることが可能である。

【0051】本発明の延伸成形構造物を熱固定すると、エチレンテレフタレート単位系ポリエステル単独からなるものに比して残留応力を顕著に減少させるながら、配向結晶化を有効にさせることが特に優れた利点である。配向結晶化度は、密度により評価し得るが、本発明によるポリエステル成形物は、 1.350 g/cm^3 以上、特に 1.365 g/cm^3 以上の密度を有するように分子配向及び熱固定されていることが望ましい。

【0052】本発明の二軸延伸ポリエステル容器の構造の一例を示す図2(側面図)、図3(底面図)及び図4(断面図)において、この二軸延伸ポリエステル容器1は、未延伸のノズル部(首部)2、円錐台状の肩部3、筒状の胴部4及び閉ざされた底部5から成っている。この胴部4の主たる部分には、相対的に径が大且つ周長の短いピラミッド状凸部7と、相対的に径が小且つ周長の長いパネル状凹部6とが短い連結部8を介して周方向に交互に多数並設けられている。ピラミッド状凸部7は容器軸方向(高さ方向)に延びており、従ってパネル状凹部6はこのピラミッド状凸部7で仕切られた容器軸方向に長い角が丸められた長方形の形状を有している。

【0053】図4の断面図から了解されるように、パネル状凹部6は内圧の増大により径外方に向膨張する(突出すること)及び内圧の減少により径内方に向収縮する(凹む)ことが可能であり、これにより内圧変化を緩和させる作用を有している。

【0054】図面に示す具体例では、このパネル状凹部設置部分の上方に、相対的に径の大きい膨出リング部9とこれに隣り合った径の相対的に小さい溝状リング部10とが設けられている。容器軸方向への若干の変形をも許容するようになっている。また、底部5の中央部には、星形の内外方への凹み部11があり、底部5の圧力や熱変形による外方へのバックリングを防止し得るようになっている。本発明の容器では、上述した形状が設計通りに忠実に再現され、成形後の各部分の応力緩和と配向結晶化とが十分にに行われているため、優れた耐熱変形性が得られるものである。

【0055】(測定方法) 使用した樹脂の固有粘度

(l, V, η) は、フェノールと1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの50:50混合溶媒(重量比)に樹脂を $1\text{ g}/100\text{ ml}$ 溶解させ、ウベローデ型粘度計を用いて30°Cの時の落下時間より次式に従って求めた。

【0056】

【数1】

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k' \eta_{sp}}}{2k' C}$$

【 η 】: 固有粘度 (dl/g)

η_{sp} : 比粘度

k' : ハギンズの恒数 (0.33)

C : 濃度 ($=1\text{ g}/100\text{ ml}$)

【0057】以下の実施例で成形した延伸ポリエステル容器の耐熱性を評価するためにホットバック試験を行った。容器を30°C-80%RHの雰囲気下で6時間保存した後、87°Cの熱水を規定の入れ目線まで充填、直ちに密栓した。これを1分間横倒しにし、続いて4分間正立させ、その後水中で冷却した。図2に示した形状の容器の場合、耐熱性の不足は6のパネル状凹部が変形し、外側へ飛び出してくることに顕著に現れるため、変形したパネル部の数、及び変形の程度により耐熱性の評価を行った。

【0058】

【実施例】 本発明を次の実施例で更に説明する。

実施例1、比較例1

実施例1として固有粘度(l, V, η)が 0.75 dl/g のポリエチレンテレフタレート(PET)と、 l, V, η が 1.3 dl/g のポリブチレンテレフタレート(PBT)を99:1の重量比で混合し、射出成形機に 290°C の成形温度でプリフォーム(口径 28 mm 、重量 59 g)を成形した。ノズル部はブロー成形時に延伸されないで、耐熱性を付与するためノズル部のみを加熱し結晶化させた。このプリフォームを 115°C に再加熱した後ブロー成形機のカ型内に搬送し、ストレッチロッドにより軸方向に延伸し直ちに高圧空気を吹き込み、図2に示す形状のボトルを成形した(内容量 1.5 l 、胴部の平均肉厚 0.35 mm)。この際、予めブロー金型を加熱しておき、ワンモールド法で熱固定を行った。これに対応して、比較例1として、実施例1で使ったのと同じPETを単独で用いて同様の方法でボトルを成形した。

【0059】熱固定は、金型の温度を 135°C 、 140°C 、 145°C の3条件、熱処理時間を2秒、4秒の2条件で行い、ホットバック試験で耐熱性を比較した。その結果を表1に示す。表中の○はパネル部に全く変形が見られなかったこと、△は軽く押せば回復するような小変形が一面だけ生じたこと、×は回復しない変形が一面以上生じたことを表わしている。この表より明らかなよう

に、実施例1の方がより低い金型温度で、より短時間の内に十分な耐熱性を得られることが分かる。

【0060】

【表1】

	時間 (秒)	金型温度 (°C)		
		135	140	145
実施例1	2	×	△	○
	4	○	○	○
比較例1	2	×	×	×
	4	×	△	○

【0061】実施例2、3、4

実施例1において、PETとPBTの重量混合比を99:5:0.5としたものを実施例2、95:5としたものを実施例3とした。また、同じPETとPBTを90:10の重量比で混合し、二軸押出機により270°Cで熔融混練したものをマスターバッチとして、PETと10:90の重量比で（最終的にPBTの組成比が1重量%になるように）混合したものを実施例4とした。ボトルの成形は実施例1と同様に行い、熱固定は金型温度145°Cで2秒間行った。これらのボトルに対しホットバック試験を行ったところいずれのボトルにも変形は見られなかった。

【0062】比較例2

実施例1において、PETとPBTの重量混合比を80:20とし、実施例1と同様の方法でボトルを成形したが、プリフォームの再加熱の段階で白化が生じ、透明なボトルは得られなかった。

【0063】実施例5

I. V. が0.83dl/gのPETとI. V. が1.3dl/gのPBTを97:3の重量比で混合し、射出成形機にてプリフォームを成形した（口径28mm、重量4.9g）。実施例5においては自立のための膨出部を持った炭酸飲料ボトル形状（図5に容器の側面図、図6に底面図、図7に底部の断面図を示す）を使用したもので、プリフォームのノズル部は結晶化させず、ブロー時の熱固定も行わなかった。成形したプリフォームを110°Cに再加熱し、ブロー金型内に搬送後ストレッチロッドで軸方向に延伸し直ちに35kgf/cm²の圧縮空

気を吹き込み、ボトルを成形した（内容量1.5リットル、胴部平均肉厚0.32mm）。成形されたボトルは膨出部の先端まで完全に金型の形状を転写していた。

【0064】比較例3

実施例5において、I. V. が0.83dl/gのPETを単独で用いた他は同様の方法でボトルを成形したが、膨出部の形状が完全には転写されなかった。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、エチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル（A）とブチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル（B）とを、A:B=99:9:0.1乃至90:10の重量比で含有するポリエステル組成物を延伸成形すること、特に成形後熱固定することにより、延伸成形時の応力が低減され、形状出現性に優れておりと共に残留応力が低減されて耐熱性に優れており、しかも透明性や機械的強度及び寸法安定性にも優れているポリエステル延伸成形物を提供することが可能となった。

【0066】本発明によればまた、優れた透明性、底形状等の出現性、耐熱性及び寸法安定性に優れたポリエステル製延伸成形容器を提供することが可能となった。さらに、熱固定時間の短縮、及び熱固定温度の低減化により、高生産性をもって製造し得る熱固定ポリエステル延伸成形容器を提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】エチレンテレフタレート系ポリエステルにブチレンテレフタレート系ポリエステルを種々の量比に配合した組成物を、延伸成形温度（110°C）で二軸延伸したときの一方の延伸方向の応力-歪曲線である。

【図2】本発明の二軸延伸ポリエステル容器の構造の一例を示す側面図である。

【図3】図2の容器の底面図である。

【図4】図2の容器の断面図である。

【図5】実施例5及び比較例3で成形した炭酸飲料用容器の側面図。

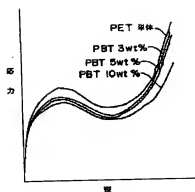
【図6】図5の容器の底面図。

【図7】図5の容器の底部の断面図。

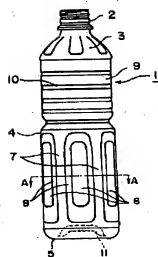
【符号の説明】

1は二軸延伸ポリエステル容器、2は未延伸のノズル部（首部）、3は円錐台状の肩部、4は筒状の胴部、5は閉ざされた底部、6はパネル状凹部、7はビラ一状凸部、9は膨出リング部、10は溝状リング部、11は星形の内方への凹み部。

【図1】



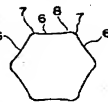
【図2】



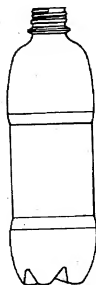
【図3】



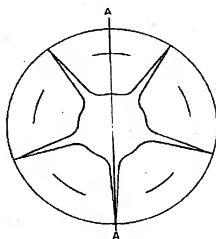
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

(A-A)

